

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21. 1. 2005

REC'D 10 FEB 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 1月22日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-014987  
[ST. 10/C]: [JP 2004-014987]

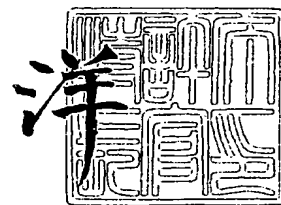
出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3105473

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1043062  
【提出日】 平成16年 1月22日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C01G 23/047  
【発明者】  
    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3-1 昭和タイタニウム株式会社内  
    【氏名】 脇坂 安顕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3-1 昭和タイタニウム株式会社内  
    【氏名】 鹿山 進  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-1-1 昭和電工株式会社 研究開  
    発センター内  
    【氏名】 近藤 邦夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002004  
    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 209382  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200971

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ネッキング構造を有する金属酸化物粒子と、結着剤と、溶剤を含み、ポリエチレンテレフタレート表面あるいはポリエチレンナフタレート表面に形成されたITO膜に対する金属酸化物分散物の液滴接触角が0～60度であることを特徴とする金属酸化物分散物。

## 【請求項 2】

ポリエチレンテレフタレート表面あるいはポリエチレンナフタレート表面に形成されたITO膜に対する金属酸化物分散物の液滴接触角が20～50度となる請求項1に記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 3】

溶剤が水およびアルコールを含む請求項1または2記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 4】

溶剤が水とエタノールを含み、エタノールを40質量%以上含む請求項1乃至3のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 5】

溶剤が水と1-ブタノールまたはその異性体を含み、1-ブタノールまたはその異性体の含有量が50質量%以上である請求項1乃至3のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 6】

金属酸化物が、BET比表面積から換算した平均一次粒子径が100～1 $\mu$ mの範囲にある金属酸化物粉末（以降、粒子群Aと称する。）と、平均一次粒子径が5～40nmの範囲にある金属酸化物粉末（以降、粒子群Bと称する。）より構成されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 7】

粒子群AのBET比表面積から換算した平均一次粒子径が300～700nmの範囲にある請求項6記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 8】

金属酸化物の混合物に含まれる粒子群Aの含量が、10質量%以上40質量%以下であることを特徴とする請求項7記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 9】

粒子群Bが、BET比表面積から換算した平均一次粒子径が20～40nmの金属酸化物粉末（以降、粒子群Cと称する。）と5～20nmの金属酸化物粉末（以降、粒子群Dと称する。）の混合物である請求項6乃至8のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 10】

粒子群Bの平均比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上300m<sup>2</sup>/g以下である請求項6乃至9に記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 11】

粒子群A乃至Dのうち少なくとも一つが、気相法で合成された酸化チタンであることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 12】

酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ50.0℃以上に予熱し、それぞれ流速10m/秒以上で反応管に供給することにより反応させて得られる酸化チタンを含有する請求項11に記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 13】

酸化チタンが、積分球式分光光度計による吸光度から算出したオプティカルバンドギャップが2.7eV以上3.1eV以下であり、かつタップ密度が0.15g/cm<sup>3</sup>以上0.45g/cm<sup>3</sup>以下である酸化チタン構造体である請求項11に記載の金属酸化物分散物。

## 【請求項 14】

金属酸化物が、酸化チタンと、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウ

ム、酸化スズ、酸化タングステンから選ばれる少なくとも1種類以上の金属酸化物との混合物であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

【請求項15】

金属酸化物の混合物に含まれる酸化チタンの含量が10質量%以上であることを特徴とする請求項14に記載の金属酸化物分散物。

【請求項16】

結合剤を金属酸化物100重量部に対して0.01~20重量部含む請求項1乃至15のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

【請求項17】

結着剤が水溶性高分子化合物である請求項1乃至16のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

【請求項18】

水溶性高分子化合物が、N-ビニルアセトアミド、アクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリル酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種類以上をモノマー単位として含む高分子化合物であることを特徴とする請求項17に記載の金属酸化物分散物。

【請求項19】

結着剤がジルコニウム化合物である請求項1乃至18のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

【請求項20】

請求項1乃至19に記載の金属酸化物分散物を導電性樹脂基板上に塗布し、導電性樹脂基板上に金属酸化物粒子を結着した金属酸化物電極膜を形成する工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項21】

金属酸化物分散物塗布前に紫外線照射処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項22】

金属酸化物分散物塗布前にオゾン処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項23】

金属酸化物分散物塗布前にコロナ放電処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項24】

金属酸化物分散物塗布前に界面活性剤処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項25】

金属酸化物分散物塗布前に電解質溶液中で導電性樹脂基板へ電解酸化処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項26】

金属酸化物分散物塗布前に導電性樹脂基板上にアンダーコート層を形成した後、金属酸化物分散物を塗布することを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項27】

アンダーコート層の厚みが10nm以上2000nm以下の請求項26に記載の色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項28】

組成の異なる金属酸化物微粒子を積層することによって、電極内の光の利用効率を高めることを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【請求項29】

請求項1乃至19のいずれかに記載の金属酸化物分散物を請求項20乃至28のいずれかに記載の方法を用いて導電性樹脂基板を用いて塗布する方法。

【請求項30】

請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載の金属酸化物分散物を用いて成形された薄膜。

【請求項 31】

請求項 1 乃至 19 のいずれかに記載の金属酸化物分散物を請求項 20 乃至 27 のいずれかに記載の方法を用いて用いて成形された薄膜。

【請求項 32】

膜厚が  $1\ \mu\text{m}$  以上  $40\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 30 または 31 に記載の薄膜。

【請求項 33】

請求項 30 乃至 32 のいずれかに記載の薄膜を構成要素とする色素電極を備えた色素増感型太陽電池。

【請求項 34】

請求項 33 に記載の色素増感型太陽電池を表面または内部に備えた発電機能、発光機能、発熱機能、音響発生機能、運動機能、表示機能、充電機能のうち、少なくとも一つの機能を有する物品。

【請求項 35】

物品が、建材、照明器具、意匠性窓ガラス、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、携帯電話、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、樹脂製品、スポーツ用品、布団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、文房具、ワッペン、帽子、靴、傘、ブラインド、バルーン、配管、配線、金具、照明、LED、信号機、街灯、玩具、道路標識、装飾品、テント、クーラーボックスなどのアウトドア用品、造花、オブジェ、心臓ペースメーカー用電源、ペルチェ素子を備えた加熱器や冷却器用の電源からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 34 に記載の物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物分散物及びその塗布方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池用途等に好適な電極を作成可能な金属酸化物分散物の製造方法及び塗布方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在の太陽電池はシリコン型太陽電池が主流となっているが、有害な原料の使用、高コストな製法等の観点から、新たな形式の太陽電池の研究、開発が行われて来た。

【0003】

色素増感型太陽電池はその一つであり、1991年にローザンヌ工科大学のグレッツェル等によって報告（例えば非特許文献1参照）されて以来、シリコン型に代わる太陽電池として研究開発が進められている。

【0004】

一般的な色素増感型太陽電池は、図1で示されるような構造であり、色素電極、電解層、および対極の3つの部分から構成される。ここで色素電極7とは、導電性ガラス等の、電極基板の上に増感色素の結合した、酸化チタン等の金属酸化物層が形成されている電極を示し、また対極8とは、導電性ガラス等の電極基板の上に白金やグラファイトのような触媒層が形成された電極を指す。電解層5は、電解質が溶解した溶液で、色素電極と対極で挟み込まれた部分である。ここでいう電極基板とは、ガラスや有機重合体等の電極基材にFTO、ITO等を塗布、乾燥させたものを示す。

【0005】

光電変換の機構は次のように説明されている。

【0006】

まず、増感色素が光を吸収し、電子と正孔を発生する。発生した電子は金属酸化物層を通じて電極基板に到達し、外部へと取り出される。一方、発生した正孔は、電解層を通じて対極へと運ばれ、電極基板を通じて供給された電子と結合する。

【0007】

色素増感型太陽電池の特性を示す指標として、下式で表される光電変換効率がある

$$\eta(\%) = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / \text{入射光エネルギー} \times 100$$

（式中、 $\eta$ は光電変換効率、 $J_{sc}$ は短絡電流密度 [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]、 $V_{oc}$ は開放電圧 [ $\text{V}$ ]、 $FF$ はフィルファクター [-] を示す。入射光エネルギーは単位面積当たりの入射光エネルギー [ $\text{mW}/\text{cm}^2$ ] を示す。）。

【0008】

光電変換効率 $\eta$ は、色素電極の性能に依存する。色素電極の性能を高める要因として、金属酸化物の単位当たりの表面積を大きくして増感色素の担持量を増やし電子発生量を増加させたり、酸化チタン同士の接触を増やして電子伝導性を向上させたり、電解質の拡散を向上させる例などが存在する。

【0009】

以下、金属酸化物の例として酸化チタンを挙げて説明する。

【0010】

金属酸化物の単位当たりの表面積を大きくする方法としては、3～10nmの細孔内径を有する酸化チタンを用いる方法（例えば特許文献1参照）が記載されている。これは、四塩化チタンから調製したゾルを加熱、乾燥させ、酸化チタン粒子を得るという方法である。

【0011】

金属酸化物粒子のネッキングを増やすには、導電性ガラス等の基板に酸化チタン層を形成させた後、四塩化チタンで処理する方法が提案されている（例えば非特許文献2参照）。ここで、四塩化チタンは、酸化チタン粒子と反応して新たな結合を生じさせ、粒子同士

をネッキングさせる働きを有する。

【0012】

このようにこれまで、電極内の電子移動を促進することを目的として各種検討が行われてきているが、電池の内部の抵抗成分としては電極基板と金属酸化物層の界面における抵抗も存在し、一般的にガラス基板と比較して金属酸化物分散物の濡れ性の悪い樹脂基板においては、この抵抗成分が、電池全体の性能を下げる大きな要因となっている。

【0013】

特許文献3においては電極と樹脂基板の密着性を向上させるためにコロナ処理を行う例が示されているが、水溶性光触媒粒子をただ塗工するだけでは結晶性の低い薄層の酸化チタン層しか得られず、多孔体電極として十分に機能を果たす、抵抗の小さな酸化チタン電極を形成することはできない。

【0014】

【特許文献1】特開2001-283942号公報

【特許文献2】特開2001-357899号公報

【特許文献3】特開2003-308890号公報

【特許文献4】国際公開第01/16027号パンフレット

【特許文献5】特開平6-304423号公報

【特許文献6】特公昭36-3359号公報

【特許文献7】特開平11-43327

【非特許文献1】M. Graezel, Nature, 353, 737, (1991)

【非特許文献2】例えば、C. J. Barbe et al., J. Am. Ceram. Soc., 80, 3157 (1997))

【非特許文献3】清野学著、「酸化チタン」技報堂(株), p. 129, (1991)

【非特許文献4】粉末X線解析の実際 中井泉ら 朝倉書店 2002年

【非特許文献5】Journal of Material Chemistry 11巻、1116頁、2001年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果なされたものであり、本発明の課題は、基板との密着性を向上させ、金属酸化物層と導電性樹脂との良好な導通性を保つことを可能とする金属酸化物分散物およびその塗布方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、基板との密着性を向上させ、金属酸化物層と導電性樹脂との良好な導通性を保ち、光電変換効率の高い、太陽電池を製造し得る方法を見出し、上記課題を解決するに至った。

【0017】

すなわち、本発明は、下記の各発明を含むものである。

(1) ネッキング構造を有する金属酸化物粒子と、結着剤と、溶剤を含み、ポリエチレンテレフタレート表面あるいはポリエチレンナフタレート表面に形成されたITO膜に対する金属酸化物分散物の液滴接触角が0~60度であることを特徴とする色素増感型太陽金属酸化物分散物。

(2) ポリエチレンテレフタレート表面あるいはポリエチレンナフタレート表面に形成されたITO膜に対する金属酸化物分散物の液滴接触角が20~50度となる上記(1)に記載の色素増感型太陽金属酸化物分散物。

(3) 溶剤が水およびアルコールを含む上記(1)または(2)に記載の金属酸化物分散物。

(4) 溶剤が水とエタノールを含み、エタノールを40質量%以上含む上記(1)～(3)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(5) 溶剤が水と1-ブタノールまたはその異性体を含み、1-ブタノールまたはその異性体の含有量が50質量%以上である上記(1)～(3)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(6) 金属酸化物が、BET比表面積から換算した平均一次粒子径が100～1 $\mu$ mの範囲にある金属酸化物粉末(以降、粒子群Aと称する。)と、平均一次粒子径が5～40nmの範囲にある金属酸化物粉末(以降、粒子群Bと称する。)より構成されることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかの金属酸化物分散物。

(7) 粒子群AのBET比表面積から換算した平均一次粒子径が300～700nmの範囲にある上記(6)に記載の金属酸化物分散物。

(8) 金属酸化物の混合物に含まれる粒子群Aの含量が、10質量%以上40質量%以下であることを特徴とする上記(7)に記載の金属酸化物分散物。

(9) 粒子群Bが、BET比表面積から換算した平均一次粒子径が20～40nmの金属酸化物粉末(以降、粒子群Cと称する。)と5～20nmの金属酸化物粉末(以降、粒子群Dと称する。)の混合物である上記(6)～(8)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(10) 粒子群Bの平均比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上300m<sup>2</sup>/g以下である上記(6)～(9)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(11) 粒子群A乃至Dのうち少なくとも一つが、気相法で合成された酸化チタンであることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(12) 酸化チタンが、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ500℃以上に予熱し、それぞれ流速10m/秒以上で反応管に供給することにより反応させて得られる酸化チタンを含有する上記(11)に記載の金属酸化物分散物。

(13) 酸化チタンが、積分球式分光光度計による吸光度から算出したオプティカルバンドギャップが2.7eV以上3.1eV以下であり、かつタップ密度が0.15g/cm<sup>3</sup>以上0.45g/cm<sup>3</sup>以下である酸化チタン構造体である上記(11)に記載の金属酸化物分散物。

(14) 金属酸化物が、酸化チタンと、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化タングステンから選ばれる少なくとも1種類以上の金属酸化物との混合物であることを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(15) 金属酸化物の混合物に含まれる酸化チタンの含量が10質量%以上であることを特徴とする上記(14)に記載の金属酸化物分散物。

(16) 結合剤を金属酸化物100重量部に対して0.01～20重量部含む上記(1)～(15)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(17) 結着剤が水溶性高分子化合物である上記(1)～(16)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(18) 水溶性高分子化合物が、N-ビニルアセトアミド、アクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリル酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種類以上をモノマー単位として含む高分子化合物であることを特徴とする上記(17)に記載の金属酸化物分散物。

(19) 結着剤がジルコニウム化合物である上記(1)～(18)のいずれかに記載の金属酸化物分散物。

(20) 上記(1)～(19)のいずれかに記載の金属酸化物分散物を導電性樹脂基板上に塗布し、導電性樹脂基板上に金属酸化物粒子を結着した金属酸化物電極膜を形成する工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

(21) 金属酸化物分散物塗布前に紫外線照射処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(22) 金属酸化物分散物塗布前にオゾン処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うこ



とを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(23) 金属酸化物分散物塗布前にコロナ放電処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(24) 金属酸化物分散物塗布前に界面活性剤処理を用いて導電性樹脂基板へ処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(25) 金属酸化物分散物塗布前に電解質溶液中で導電性樹脂基板へ電解酸化処理を行うことを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(26) 金属酸化物分散物塗布前に導電性樹脂基板上にアンダーコート層を形成した後、金属酸化物分散物を塗布することを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(27) アンダーコート層の厚みが10 nm以上2000 nm以下の上記(26)に記載の色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(28) 組成の異なる金属酸化物微粒子を積層することによって、電極内の光の利用効率を高めることを特徴とする色素増感型太陽電池電極の製造方法。

(29) 上記(1)～(19)のいずれかに記載の金属酸化物分散物を上記(20)～(28)のいずれかに記載の方法を用いて導電性樹脂基板を用いて塗布する方法。

(30) 上記(1)～(19)のいずれかに記載の金属酸化物分散物を用いて成形された薄膜。

(31) 上記(1)～(19)のいずれかに記載の金属酸化物分散物を上記(20)～(27)のいずれかに記載の方法を用いて用いて成形された薄膜。

(32) 膜厚が1  $\mu$ m以上40  $\mu$ m以下であることを特徴とする上記(30)～(31)のいずれかに記載の薄膜。

(33) 上記(30)～(32)のいずれかに記載の薄膜を構成要素とする色素電極を備えた色素増感型太陽電池。

(34) 上記(33)に記載の色素増感型太陽電池を表面または内部に備えた発電機能、発光機能、発熱機能、音響発生機能、運動機能、表示機能、充電機能のうち、少なくとも一つの機能を有する物品。

(35) 物品が、建材、照明器具、意匠性窓ガラス、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、携帯電話、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、樹脂製品、スポーツ用品、布団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、文房具、ワッペン、帽子、靴、傘、ブラインド、バルーン、配管、配線、金具、照明、LED、信号機、街灯、玩具、道路標識、装飾品、テント、クーラーボックスなどのアウトドア用品、造花、オブジェ、心臓ペースメーカー用電源、ペルチェ素子を備えた加熱器や冷却器用の電源からなる群より選ばれた少なくとも1種である上記(34)に記載の物品。

#### 【発明の効果】

##### 【0018】

本発明により、導電性樹脂上での成膜が容易で、増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動を円滑にすることができる金属酸化物構造体、及びこれらの製造方法が提供される。

##### 【0019】

本発明の金属酸化物構造体によれば、光電変換効率の高い色素増感型太陽電池が得られるようになり、本発明は工業的に実用的な価値を有するものである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0020】

#### 発明1：金属酸化物分散物

本発明の、導電性樹脂基板上に色素増感型太陽電池電極を製造することが可能な金属酸化物分散物(特に断りのない場合、以降「金属酸化物分散物」と略する)は、金属酸化物粉末と、水、有機溶媒などの分散媒を用いて混合したものである。粘度が低い場合にはスラリーと呼称されることもあり、粘度が高い場合にはペーストと呼称されることもある。

##### 【0021】

金属酸化物粒子は、通常、粒子同士を混合した場合、点接触部分があるだけであるが、

本発明に用いられる粒子の特徴として挙げられるものは、図2に示すように、原料となる粒子そのものが相互に複数個連なったネッキング構造(部分的な面接触構造)を有していることを特徴とする。このため、本発明の金属酸化物分散物を用いて成形された金属酸化物(特に酸化チタン)電極中における電子抵抗は小さく、それを用いて形成された電池の特性は良好である。

#### 【0022】

例えばナノメートルスケールの酸化チタンは、硫酸チタニル等を液相で加水分解することなどによっても得られるが、合成時の熱履歴が小さく、結晶性も低く、ネッキング構造が少ないため、それを用いて成形された酸化チタン構造体電極中における電子抵抗は大きい。一方、四塩化チタン等を高温で酸素等の酸化性ガスと反応させる、いわゆる気相法によって得られる酸化チタン粒子群は合成時の熱履歴が高いため結晶性が高く、且つ、焼結等により酸化チタンはネッキング構造を持つ。気相法によって得られる酸化チタンの粒径が小さければ、これを原料として、電極としての必須な特性、(i)高電子伝導性、(ii)高比表面積という二つの特性を持つ金属酸化物電極を作成可能な金属酸化物分散物を提供することができる。この気相法の製造方法に特に制限はないが、例えば特許文献4、特許文献5、特許文献6等の方法によって酸化チタンを合成することができる。

#### 【0023】

次に気相法酸化チタンの製造方法について説明する。

#### 【0024】

気相法における粒子の成長機構には大別して2種類あり、一つは、CVD(化学的気相成長)であり、もう一つは粒子の衝突(合体)や焼結による成長である。本発明の目的とするような超微粒子状の酸化チタンを得るためには、いずれの成長時間も短くしなければならない。すなわち、前者の成長においては、予熱温度を高めておいて化学的反応性(反応速度)を高めること等により成長を抑えることができる。後者の成長においては、CVDが完結した後速やかに冷却、希釈等を行い、高温滞留時間を極力小さくすることにより、焼結等による成長を抑えることができる。

#### 【0025】

原料となる四塩化チタンを含有するガスは、該ガス中の四塩化チタン濃度が10~100%であることが好ましく、20~100%であることがさらに好ましい。四塩化チタン濃度が10%以上のガスを原料として用いると、均一核の発生が多くなり、または反応性が高くなるので、CVD支配による成長した粒子が形成されにくくなり、粒度分布の狭い粒子が得られる。

#### 【0026】

また、四塩化チタンを含有するガス中の四塩化チタンを希釈するガスは四塩化チタンと反応せず、かつ酸化されないものを選択すべきである。好ましい希釈ガスとしては、具体的には窒素、アルゴン等が挙げられる。

#### 【0027】

四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスの予熱温度は500℃以上であることが必要であり、好ましくは800℃以上である。予熱温度が500℃より低いと、均一核の発生が少なく、かつ反応性が低いため粒度分布のブロードな粒子となってしまう。

#### 【0028】

四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスを反応管に導入する際の流速は10m/秒以上であることが好ましい。流速を大きくすることによって、両者のガスの混合が促進されるからである。反応管へのガスの導入温度が500℃以上であれば、混合と同時に反応が完結するので均一核の発生が増進され、かつ、CVD支配による成長した粒子が形成されるゾーンを短くすることができる。

#### 【0029】

本発明においては、反応管に導入されたガスが十分に混合されるように、原料ガスを反応管へ導入することが好ましい。反応管内におけるガスの流体状態についてはガスが十分に混合されれば特に制限はないが、好ましくは、例えば、乱流が生じる流体状態である。

また、渦巻き流が存在していてもよい。

【0030】

なお、原料ガスを反応管に導入するノズルとしては、同軸平行流、斜交流、十字流等を与えるノズルが採用されるが、これらに限定されない。一般に同軸平行流ノズルは、斜交流や十字流を与えるノズルに比べて混合の程度は劣るが、構造が簡単なので設計上好ましく用いられる。

【0031】

例えば、同軸平行流ノズルの場合は、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入する。ただし、ガスの混合の観点から内管径は5.0 mm以下であることが好ましい。

【0032】

本発明においては、ガスの混合を完全に行うために反応管内に導入されるガスの反応管内における流速は大きいことが好ましく、特に、平均流速で5 m/秒以上であることが好ましい。反応管内のガスの流速が5 m/秒以上であれば、反応管内における混合を十分に行うことができ、CVD支配による成長した粒子の発生が少なく、粒度分布のブロードな粒子が生成されることがない。

【0033】

反応管内におけるこの反応は発熱反応であり、反応温度は製造された超微粒子酸化チタンの焼結温度より高温となる。反応装置からの放熱はあるものの、反応後、急冷しないかぎり製造された微粒子の焼結が進行し、成長した粒子になってしまう。本発明においては、反応管内の600℃を越える高温滞留時間は3秒以下とし、その後急冷することが好ましい。

【0034】

反応後の粒子を急冷させる手段としては、反応後の混合物に多量の冷却空気や窒素等のガスを導入したり、水を噴霧したりする方法等が採用される。

【0035】

酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンやブルッカイト型酸化チタンを含むことが好ましい。また、酸化チタンのBET比表面積が、10~100 m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、さらに20~75 m<sup>2</sup>/gであることがさらに好ましい。また、酸化チタンの粒度分布はシャープであることが好ましい。具体的に、粒度分布の測定手順について以下に説明する。

【0036】

酸化チタン0.05 gに純水50 ml及び10%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液100  $\mu$ lを加えたスラリーに、3分間超音波照射(46 KHz、65 W)する。このスラリーをレーザー回折式粒度分布測定装置((株)島津製作所 SALD-2000J)にかけて、粒度分布を測定する。このようにして測定された粒度分布における90%累積重量粒度分布径D<sub>90</sub>の値が小さければ、親水性溶媒に対して良好な分散性を示していると判断される。本発明における酸化チタンのレーザー回折式粒度分布測定法にて測定される90%累積重量粒度分布径D<sub>90</sub>は、2.2  $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0037】

さらに、酸化チタン粒度の均一性については、ロジン・ラムラー(Rosin-Rammler)式を用い、その分布定数(n)で規定することができる。ここで、ロジン・ラムラー式について以下に簡単に説明するが、その詳細はセラミック工学ハンドブック((社)日本セラミック協会編 第1版)第59~62頁および第596~598頁に記載されている。

【0038】

ロジン・ラムラー式は下記式(1)で表される。

【0039】

$$R = 100 \exp \{ - (D/D_e)^n \} \quad (1)$$

式中、Dは粒径を表し、RはD(粒径)より大きな粒子の全粒子に対する質量百分率であり、D<sub>e</sub>は粒度特性数である。また、nは分布定数と呼ばれR=36.8(%)に相当

する粒径である。

(1) 式を変形すると下記式 (2) が得られる。

【0040】

$$\log \{ \log (100/R) \} = n \log D + C \quad (2)$$

式中、Cは定数を表す ( $C = \log \cdot \log e - n \log De$ )。

【0041】

上記式 (2) から、x 軸に  $\log D$ 、y 軸に  $\log \{ \log (100/R) \}$  の目盛をつけたロジン・ラムラー (RR) 線図にそれらの関係をプロットするとほぼ直線となる。その直線の勾配 (n) は粒度の均一性の度合いを表し、n の数値が大きいほど粒度分布が狭いと判断される。

【0042】

本発明における酸化チタンのロジン・ラムラー式による分布定数 n は 1.7 以上であることが好ましい。

【0043】

金属酸化物微粒子として、前記の酸化チタン (酸化チタン A) を使用する場合、比表面積 100~500 nm の粒径を有する別の種類の酸化チタン (酸化チタン B) を、質量比率 (B/A) 0.01~0.5 の範囲で併用することが好ましい。

【0044】

本発明の金属酸化物分散物を構成する金属酸化物は、少なくとも一つの粒子群は気相法で得られたものであることが望ましい。気相法は他の製造方法に比べ、比較的一次粒子の粒度分布の狭い粉末が得られるため、後述する粒子群 A または粒子群 B として用いたとき、金属酸化物構造物として好ましい一次粒子の粒度分布を得やすい。

【0045】

導電性樹脂基板上に色素増感型太陽電池電極を製造することが可能な金属酸化物分散物では、BET 法による比表面積から換算した平均一次粒子径が 100~1  $\mu$ m の範囲にある金属酸化物粉末 (粒子群 A と称する。) と、平均一次粒子径が 5~40 nm の範囲にある金属酸化物粉末 (粒子群 B と称する。) を、水、有機溶媒などの分散媒を用いて混合したものが好ましく用いられる。粒子が球であると仮定し、一種類の径であった場合、最密充填されても 74% の充填率にしかならない。しかしながら、複数の径のものを配合することによって、大粒子の隙間に小粒子が入り、充填率を高くすることができる。粒子群 A は本発明中においては比較的大粒子であるが、その粒子全体を半導体表面として考えられるほど充分小さく、かつ結晶性が高いという特徴を持つため、形成された金属酸化物電極中で主たる電子伝導を担っていると考えられる。これは粒子群 B を配合することにより、粒子群 A に対して配位数の多く、かつ充填率の高い、電極として電子伝導性が良好な多孔体を形成することが可能である。粒子群 B は、ほぼ単一の粒子径をもつものであって構わないが、この中に製法及び粒度などが異なる二種類以上の粒子群が存在しても構わない。ここでは仮に粒子群 B の中にさらに二種類の粒子群 C、粒子群 D が存在するもの、具体的には、粒子群 C が一次粒子径として 20 nm 以上の粒子群であり、粒子群が一次粒子径として 20 nm 未満の粒子径を持つ粒子群であるものが好ましい。

【0046】

金属酸化物分散物を構成する粒子群 A は、主に太陽電池内部に進入した光線を電池内部で散乱させ、光吸収効率を高める働きを有する。色素増感太陽電池では、紫外から近赤外領域にわたる光線を吸収し、電子を発生するため、太陽電池内部で紫外から近赤外領域の光線を散乱させると増感色素等による光吸収の 1/2 程度であるとき最大になり、粒径がそれよりはずれると光散乱も弱まると言われている (非特許文献 3)。紫外から近赤外光線を散乱させるためには、平均一次粒子径が 100 nm から 1  $\mu$ m の範囲であることが望ましく、散乱させたい光線の波長にあわせて粒子径を選択することもできる。

【0047】

粒子群 B は、増感色素を担持し、且つ、増感色素が発生させた電子を伝達する。増感色素は金属酸化物の表面水酸基、もしくは金属原子 (以下、色素結合部と称する。) との化

学結合により金属酸化物に担持されており、その結合を通じて電子を金属酸化物へと移動させる。よって金属酸化物と結合した増感色素量の増加に伴ない、電子移動数も増加することになる。金属酸化物表面には、表面水酸基が9から14個/ $\text{nm}^2$ あることが判っており（前述の非特許文献3）、高比表面積を有する金属酸化物ほど色素結合部が多くなる。太陽電池に好適な粒子群Bの比表面積は約 $40\text{m}^2/\text{g}$ から約 $3000\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは約 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上約 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。平均一次粒子径に換算すると約5nmから約40nm、好ましくは約6nmから約25nmとなる。平均一次粒子径が約5nmより小さい粒子群は、一般に結晶性が低く、電子移動が円滑に行われなため太陽電池の電極を構成する主成分としての用途には適していない。この結晶性の低さは、その合成の際、粒子成長を抑制するために熱履歴を低く抑えることに起因する。平均一次粒径が約40nmより大きな粒子群は比表面積が小さく、色素吸着量が不充分となる。粒子群Aと粒子群Bとの配合比は質量比で $A/B=5/95\sim30/70$ 、好ましくは $A/B=10/90\sim20/80$ である。

#### 【0048】

本発明においては、先述のように20nm以下の粒子（粒子群D）を主成分とすると、電子移動が円滑に行われなため、太陽電池の性能を下げることもある。しかしながら、主成分として20nm以上の粒子（粒子群C）が存在し、これらの空隙に20nm以下の系を持つ粒子が入った場合、電極内の電子伝導を助け、また、粒子群Cのみの時よりも、色素吸着量を増やすことが可能であることがある。粒子群Cと粒子群Dとの配合比は質量比で $C/D=95/5\sim70/30$ 、好ましくは $C/D=95/5\sim80/20$ である。

#### 【0049】

この粒子群Dに当たる粒子は、粒子群Cと比較して小さい径を持つものであれば特に製法に限定されないが、先述のように結晶性が高い方が電子伝導性が良好で、電極としての特性が良好である。

#### 【0050】

太陽電池に好適な粒子群Cの比表面積は約 $40\text{m}^2/\text{g}$ から約 $75\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは約 $60\text{m}^2/\text{g}$ から約 $70\text{m}^2/\text{g}$ である。平均一次粒子径に換算すると約20nmから約40nm、好ましくは約21nmから約25nmとなる。また粒子群Dの比表面積は約 $75\text{m}^2/\text{g}$ から約 $300\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは約 $100\text{m}^2/\text{g}$ から約 $275\text{m}^2/\text{g}$ である。平均一次粒子径に換算すると約5nmから約20nm、好ましくは約5.5nmから約15nmとなる。粒子群C及び粒子群Dに要求される特性として、電子伝導性と色素の吸着能力がある。これまでに述べてきたように、一般に粒径を大きくすることによって電子伝導性が向上し、粒径を小さくすることによって単位質量当たりの色素吸着能力は向上するため、太陽電池電極材料として望ましい粒径の範囲が存在する。粒子群B全体としての充填を良好とし、電子伝導性を向上させ、吸着色素量を増やすためには、粒子群B全体としての充填を良好とし、電子伝導性を向上させ、吸着色素量を増やすためには、粒子群Cと粒子群Dに有意な粒径の差が存在することが必要である。粒径が小さく、結晶性が高い粒子としては、以下に示すようなブルッカイト結晶型含有酸化チタン及びアナターゼ結晶型含有酸化チタンが例として挙げられる。

#### 【0051】

本発明におけるブルッカイト結晶型酸化チタン及びアナターゼ結晶型含有酸化チタンとは、すくなくとも例えば非特許文献3に記載されるようなブルッカイト結晶型酸化チタン及びアナターゼ結晶型含有酸化チタンの特徴を示す酸化チタンを含む分散体であり、ブルッカイト型酸化チタン及びアナターゼ結晶型含有酸化チタンだけでなく、ルチル結晶型も含んでいてもよい。また、非晶質な相を含んでいてもよい。また、これらの相が単相でコーティング液中に分散していても、複数の結晶相を含む粒子が分散していてもよい。少なくとも、明らかにブルッカイト型及びアナターゼ型の特徴を有する結晶相の存在が確認できることが必要である。ブルッカイト型及びアナターゼ型結晶相の存在を確認する方法としてもっとも簡便で実用的な手法は、コーティング液を常温減圧乾燥、または100℃を若干超える温度で加熱を行うことによって水分を除き、粉末X線回折法をとることが挙げ

られる。

#### 【0052】

コーティング液中にブルッカイト型結晶相を含む酸化チタンが存在した場合、Cu-K $\alpha$ 1線の回折角から算出される面間隔 $d$  (Å) (測定誤差範囲として $\pm 0.02$  Å)について、2.90に特徴的な回折線が見られる(ただし、同位置近傍により強い回折線を持つ添加物がコーティング液中に存在した場合、必ずしもその位置ではピークとして観察されず、より大きな回折ピークの一部として判断される。以下回折線と示すが、同様に必ずしもその位置にピークとして現れるとは限らない)。2.90以外にも3.51、3.46にブルッカイト型由来の回折線が観察されるが、コーティング液中にアナターゼ型結晶相を含む酸化チタンが存在した場合、アナターゼ型酸化チタン由来のピーク3.51とスペクトル位置が重なってしまい、分離が困難である。アナターゼ型酸化チタンが存在した場合 $d=3.51$  (Å)のピークは上記の理由により判別が困難であるが、他にも2.38近傍にアナターゼ型結晶相由来のピークが比較的明瞭に観察される。また、ルチル型酸化チタンが存在する場合には $d=3.25$  (Å)近傍に明瞭なピークがあらわれる。これらブルッカイト由来の2.90、アナターゼ由来の2.38、ルチル由来の3.25のピークを比較することによって酸化チタン中に各結晶相がある程度存在していることの確認や、相対的な存在比率が概算できる。しかしながら、この3種のピークの相対強度と酸化チタン中に含まれるそれぞれの結晶相の割合とが完全に一致しないため、各結晶相の含有率の測定に関しては、非特許文献4に記載されるようなリートベルト法を用いることが望ましい。

#### 【0053】

例えば、本発明においては、各結晶の存在比を確認するために泉富士夫作製のリートベルト解析用ソフト「RIETAN-2000」をもちいた。フィッティングには分割型プロファイル関数を用い、ブルッカイト型結晶、アナターゼ型結晶、ルチル型結晶の三種が存在するものとして、解析の信頼性因子 $R_{wp}$ 値(測定値と計算値のずれの割合)が8未満になるまで、バックグラウンド、シフト、格子定数、FWHM値、各結晶相の存在比の最適化を行った。この解析により、コーティング液より得られた酸化チタン粉末各結晶相の質量比率がわかる。酸化チタン中におけるブルッカイト結晶型酸化チタンの割合が25質量%以上であると、ブルッカイト結晶型酸化チタンゾル由来の高結晶性により、他の微粒子を用いた際よりも電子伝導性が向上し、さらに、該結晶型がは色素の吸着能が高く良好な特性を持った電極となる。また、分散性が高く、金属分散物から電極として成膜される際に、粒子群Cの間にできる空隙に、スムーズに入り込む。該結晶型が35質量%以上であるとより好ましくその効果が顕著である。ブルッカイト結晶型が10質量%に満たない場合においては、ブルッカイト結晶型が存在する優位性を明確にすることができない。ブルッカイト結晶型が95%を超えるようなゾルは、生産性が悪く、また結晶性粒子が成長しやすいため粒子群Dの目的にかなった微粒子を製造することが困難であるため、少なくとも5質量%を超えるアナターゼ型を含有していることが好ましい。

#### 【0054】

粒子群Dとして用いられたブルッカイト結晶含有酸化チタンゾルは、特に制限はないが以下に記載した合成方法を例示することができる。

#### 【0055】

ブルッカイト結晶含有酸化チタンゾルは、例えば特許文献7に記載の方法により製造することができる。ブルッカイト結晶を含むゾルの合成は非特許文献5にも記載されているように、中間体が塩化物を経由することが推定されていて、塩素濃度と合成時の温度制御が重要である。このため、加水分解によって塩化水素が発生する四塩化チタンを原料としたものを用いることが好ましく、より好ましくは四塩化チタン水溶液を用いることが好ましい。合成時の塩素濃度を最適値に保つため、加圧などの手法によって系外への塩化水素の飛散を防止してもよいが、最も効果的な方法は加水分解の反応槽に還流冷却器を用いて加水分解を行う手法である。有機溶媒中においても塩酸分濃度、水分濃度を調節することによって、金属アルコキシド原料などからブルッカイト結晶型酸化チタンを得ることはで

きるが、反応制御の容易性、また、原料の価格などから考えて、反応媒は水であることが好ましい。加水分解における温度は50℃以上、四塩化チタン水溶液の沸点までの温度であることが好ましい。50℃未満では加水分解反応に長時間を要する。加水分解は上記の温度に昇温し、10分から12時間程度保持して行われる。この保持時間は加水分解の温度が高温側にある程短くてよい。四塩化チタン水溶液の加水分解は四塩化チタンと水との混合溶液を反応槽中で所定の温度に加熱してもよく、また水を反応相中であらかじめ加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、所定の温度にしてもよい。この加水分解によりブルッカイト結晶含有酸化チタンを得ることができる。その中でブルッカイト型の酸化チタンの含有率を高めるためには、水を反応槽であらかじめ75℃から沸点に加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、75℃から沸点の温度範囲で加水分解する方法が適する。ブルッカイト結晶含有酸化チタンゾルの酸化チタン粒子は細かいほうが酸化チタン薄膜の透明性はよくなる。また親溶剤作用の点から結晶質であることが好ましい。しかし、あまり細かい酸化チタン粒子を得ることは製造上の困難を伴うので、ゾル中の酸化チタン粒子のBET比表面積は20~400m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。より好ましくは50~350m<sup>2</sup>/gであり、さらに好ましくは120m<sup>2</sup>/g~300m<sup>2</sup>/gである。

#### 【0056】

合成直後のブルッカイト結晶含有酸化チタンゾルは液中に残留しているイオン強度が大きい場合、凝集沈降する場合があるが、合成されたブルッカイト結晶含有酸化チタンを、電気透析脱塩装置、あるいは限外濾過膜を使用した濾過などの洗浄工程を経由させることによって、分散性をより完全なものとするのが可能である。

#### 【0057】

本発明では、BET比表面積から換算した平均一次粒子径が100~500nmの範囲にある金属酸化物粉末（粒子群Aと称する。）と、平均一次粒子径が10~40nmの範囲にある金属酸化物粉末（粒子群Bと称する。）を乾式混合することによって得られる金属酸化物構造体を用いることもできる。ここでいう乾式混合とは、水、有機溶媒等の分散媒を用いずに混合する方法を意味する。分散媒を用いる湿式混合では、衝突、摩擦等により発生するエネルギーが粒子だけでなく、分散媒にも拡散するため、メカノケミカル反応が生じにくい。重要なポイントは、乾式混合によってメカノケミカル反応を進め、粒子同士をネッキングさせることにある。

#### 【0058】

粒子の充填状態を示す指標の一つとしてタップ密度が挙げられる。充填密度が高まるに従い、値は増加する。タップ密度は以下の方法により測定される。

#### 【0059】

装置は、ホソカワミクロン（株）製粉体特性総合測定装置タイプPT-D等を用いる。試料を、補助カップを備えた100cm<sup>3</sup>カップに充填し、測定装置にて100回タップングさせる。補助カップを取り外した後、試料を正確に100cm<sup>3</sup>とし、試料の質量（g）を測定する。タップ密度は粉体の質量（g）を100で除して得る。

#### 【0060】

本発明においては、得られる金属酸化物構造体のタップ密度を、0.15g/cm<sup>3</sup>以上1.0g/cm<sup>3</sup>以下にすることが好ましい。タップ密度が0.15g/cm<sup>3</sup>未満である場合、充填密度が不足していることを示し、タップ密度が1.0g/cm<sup>3</sup>より大きいと、金属酸化物構造体を分散体として利用する際に分散しにくくなる。分散状態の悪い金属酸化物構造体分散体は、金属酸化物構造体の空隙部分が少なく、色素増感型太陽電池にした際、電解質が金属酸化物層に拡散しにくくなり、金属酸化物層内部で電解質が不足する。電解質が不足すると電荷移動がスムーズに進まなくなる。

#### 【0061】

乾式混合には、例えば、ボールミル、高速回転粉碎机、攪拌ミル、ジェット粉碎机等が利用される。粒子群にメカノケミカル反応を生じさせるエネルギーを与えるのであればどのようなものを利用しても良いが、使用する機材はコンタミしにくい材質が好ましい。

以下、ボールミルのうち、転動ボールミルを例に説明する。

【0062】

転動ボールミルは最も汎用的な混合・粉碎方法であり、円筒状の容器を転動させることで起こる容器内の粉体とメディアの衝突、摩擦作用等を利用している。この場合のエネルギー定数  $k$  は、転動ボールミルによる混合、粉碎効果を統一して評価する指標として提案されており（非特許文献4）、下式で表される。

【0063】

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

（式中、 $w_p$  は混合する粉の総質量（g）、 $w_m$  はメディア質量（g）、 $d$  はボールミル容器内径（m）、 $n$  は回転数（rpm）、 $t$  は混合時間（分）を示す。）

エネルギー定数が高くなるほど粉体が受ける衝突、摩擦エネルギーは増加し、メカノケミカル反応が進行するのであるが、それに伴って凝集が激しくなる。

【0064】

本発明の金属酸化物構造体の製造方法においては、乾式混合におけるエネルギー定数を  $k$  としたとき、 $k_1$  が、3,000以上250,000以下であることが望ましい。エネルギー定数  $k_1$  が下限値を下回ると、メカノケミカル反応が不充分となり、粒子同士の結合が生じにくい。エネルギー定数  $k_1$  が上限値よりも高いとメカノケミカル反応は進行するものの、金属酸化物構造体を分散体として利用する際に分散しにくく、得られる金属酸化物構造体の空隙部分が少なくなる。空隙部分の減少は色素増感型太陽電池にした際の電解質拡散に悪影響を与え、太陽電池の性能を低下させる。また、過剰なメカノケミカル反応は、金属酸化物構造体の伝導帯エネルギー準位を極端に低下させるため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げてしまう。

【0065】

他の混合方法においても、混合粒子群にメカノケミカル反応を生じさせるのに十分なエネルギーを与える条件に調整することが望ましい。例えば、高速回転粉碎機にあつては、回転数、滞留時間等の調整；攪拌ミルにあつては、攪拌速度、メディア質量、攪拌時間等の調整；ジェット粉碎機にあつてはキャリアガスの圧力、滞留時間等の調整を行い、メカノケミカル反応を進行させれば良い。

【0066】

メカノケミカル反応を検知する方法として、乾式混合前後のオプティカルバンドギャップ（以降、BGと略記する。）の変化を測定する方法が挙げられる。

【0067】

金属酸化物のBGの変化は、メカノケミカル反応によって金属酸化物粒子の表面近傍の分子軌道が変化するために生じているものと考えられる。一次粒子径の異なる粒子は粒子表面の格子状態も異なるため、BGに差が存在する。メカノケミカル反応によってBGの異なる粒子同士が結合すると、新たな分子軌道が生じ、メカノケミカル反応前のBGとは異なる値となる。また、粒子表面の結晶性が低下し、BGが変化する現象も起こりうる。よって、乾式混合前後のBG差（以降、 $\Delta BG$ と略記する。）を測定することにより、粒子群Aの粒子と粒子群Bの粒子の結合や表面状態を規定することが出来る。ここで、BG、及び、 $\Delta BG$ の測定方法について以下に説明する。

【0068】

（株）島津製作所製積分球式分光光度計UV-2400及びISR-240A型等を用いて、波長と吸光度の関係を測定する。得られた吸光度のパターン（図3参照）の変曲点に対して接線を引き、接線が波長軸と交わる点（吸収端波長）を読み取る。吸光度のパターンと吸収端波長の関係の一例を図3に示す。

【0069】

BGは

$$E = 1240 / \lambda$$

（式中、 $E$  はBG [eV]、 $\lambda$  は吸収端波長 [nm] を示す）で表されることから、乾式混合前のBG及び吸収端波長をそれぞれBG0 [eV]、 $\lambda_0$  [nm]、また、乾式混合



後のBG及び吸収端波長をそれぞれBG1 [eV]、 $\lambda 1$  [nm] とすると、乾式混合前後のBG [eV] は、それぞれ

$$BG0 = 1240 / \lambda 0$$

$$BG1 = 1240 / \lambda 1$$

となる。よって、乾式混合前後での $\Delta BG$  [eV] は、次式

$$\Delta BG = BG0 - BG1 = (1240 / \lambda 0) - (1240 / \lambda 1)$$

で表される。

#### 【0070】

一般に、アナターゼ型酸化チタンのBGは、3.2 eVと言われている（非特許文献5参照）が、メカノケミカル反応によりBGは低下する傾向が見られる。

#### 【0071】

他の金属酸化物、あるいはそれら混合物でも同様のBG低下傾向は認められる。

#### 【0072】

本発明の製造方法においては、得られる金属酸化物構造体の乾式混合前後の $\Delta BG$ を0.01 eV以上0.45 eV以下にすることが望ましい。 $\Delta BG$ が0.01 eVよりも小さい場合は粒子同士の結合が少ないことを表し、粒子間の電子移動が行われにくい。 $\Delta BG$ が0.45 eVよりも大きい場合は、粒子表面の結晶性の低下が大きく、電子移動速度が低下するとともに、金属酸化物構造体の伝導帯エネルギー準位が極端に低下するため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げってしまう。

#### 【0073】

本発明の酸化チタン構造体においては、BG1が2.7 eV以上3.1 eV以下であることを特徴とする。

#### 【0074】

本発明において、成膜された酸化チタン電極に強度が必要な場合、金属酸化物分散物は結着剤を含むものでもよい。結着剤とは、少量を添加することによって金属酸化物分散液の溶媒が除かれた後も金属酸化物微粒子同士を接触した状態で固定する役割を果たし得るものをいう。従って、このような機能を有するものであれば、制限なく使用することができる。有機系の結着剤の具体例としては、ポリN-ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、N-ビニルアセトアミド-アクリルアミド共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、ポリN-ビニルホルムアミド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ポリフッ化プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ポリフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピリジン、ビニルピリジン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカプロラクタムから選ばれる高分子化合物の一つもしくはそれらの混合物や、前記高分子化合物のモノマーの共重合体が挙げられる。これらの中でも、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカプロラクタムおよびポリテトラフルオロエチレンから選ばれる高分子化合物の一つもしくはそれらの混合物や、前記高分子化合物のモノマーの共重合体が好ましい。また、結着剤は高分子量であるほど性能が高くなる。具体的には、平均分子量は500以上が好ましく、1万以上がさらに好ましく、10万以上がより好ましい。

#### 【0075】

本発明においては、有機系結着剤に限らず、無機系結着剤を用いることが可能である。無機結着剤としては、Zr化合物、Si化合物、Ti化合物、Al化合物が例示される。具体的にはオキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、プロピオン酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物、アルコキシシラン、アルコキシシランの鉍酸による部分加水分解生成物、珪酸塩等の珪素化合物、或いはアルミニウムやチタンやジルコニウムの金属アルコキシドやそれらの鉍酸による部分加水分解生成物等が挙げられる。また、

アルミニウム、シリコン、チタンやジルコニウムのアルコキシドから、複数金属種のアルコキシドを選択し複合化したり加水分解させたものも挙げられる。中でも、ジルコニウム化合物が望ましい。これらの結着剤を、有機無機を問わず、混合物として相互の特性を向上させることも可能である。

#### 【0076】

結着剤の使用量は、結着性能が発現する範囲であれば少ないほどよい。具体的には、金属酸化物微粒子 100 質量部に対して 0.01~20 質量部添加することが好ましい。さらに、0.01~5 質量部が好ましい。特に 0.01~2 質量部の少量の使用において、金属酸化物膜の鉛筆引掻き強度を H 以上、さらには 3 H 以上 7 H 以下にできるものは、結着剤による導電性の低下なしで高い機械的強度を有するので好ましい。また、結着剤は、増感色素が金属酸化物上に担持されることを妨げる原因となる官能基（すなわち、水酸基あるいはアミノ基）を含まないことが好ましい。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリアミンなどは電極の性能を低減させる場合があるので好ましくない。

#### 【0077】

分散液に使用する溶剤は、金属酸化物微粒子を分散させるとともに、結着剤を分散、溶解あるいは膨潤させることにより、金属酸化物微粒子と結着剤とを混合を促進することができる揮発性液体であれば制限なく使用できる。具体的には、その骨格中に水酸基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基、アミノ基、アミド基を有する揮発性液体が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール（1-プロパノール、2-プロパノール）、2-メチル-2-プロパノール、ヘキサノール、メチルセロソルブ、エチレングリコール、酢酸、アセチルアセトン、テレピン油、メチルピロリドンの単体あるいはそれらの混合物が使用できる。金属酸化物粒子を分散するためには水を含むことが望ましく、一方樹脂基板との濡れ性を向上させるためには疎水性の溶媒、好適にはアルコールを含むことが望ましいので、水とアルコールの混合物は好適な溶媒である。この中でもエタノールを 40 質量%以上含む水溶液を溶剤として用いると、導電性樹脂基板との濡れ性がよく、さらに 60 質量%以上含むと塗布後の乾燥速度を早くすることが可能であり、生産性が高い。また、ブタノールと相溶性のあるアルコール類やアセトニトリル等を含む揮発性溶剤中にブタノールを 50 質量%以上含む液を金属酸化物分散物の溶剤として用いると、常温で高粘度、且つ、導電性樹脂基板との親和性が高く、且つ、100℃付近で溶剤を気化して成膜する事が可能であり、樹脂導電性基板上にスキージ法等の手法を用いて成膜する金属酸化物分散物として適している。

#### 【0078】

金属酸化物分散物の樹脂基板（導電性樹脂基板）に対する濡れ性（塗布性）の観点から、樹脂基板（導電性樹脂基板）に対する金属酸化物分散物の液滴接触角が 0~60 度、さらには 20~50 度であることが望ましい。典型的な樹脂基板としてはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）を挙げることができ、従って、ポリエチレンテレフタレート（PET）に対する金属酸化物分散物の液滴接触角を測定して、0~60 度、さらには 20~50 度であるものは望ましい。

#### 【0079】

金属酸化物微粒子、結着剤および溶剤を用いて金属酸化物分散液を作製する方法としては一般的な分散方法が使用可能である。具体的には、乳鉢、ペイントコンディショナー、ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、超音波攪拌機などが挙げられる。

#### 発明 2：金属酸化物分散物の塗布方法

このようにして作製された金属酸化物分散物は、導電性樹脂基板上に前処理を行うことなく直接塗布することも可能であるが、基板と金属酸化物微粒子層との密着性の向上のため、基板への紫外線照射、オゾン洗浄、界面活性剤処理、電気分解酸化処理、アンダーコート層の形成、及びこれらの組み合わせによる処理を行ってもよい。これらの処理を行うことによって、導電性樹脂基板上に金属酸化物分散物を塗布する際に、その濡れ性を向上させることが可能である。これにより、密着性を向上させ、膜強度を高めることが可能であることと同時に、金属酸化物粒子と基板との密着性を高め、その電子伝導性を良好なも

のとすることが可能である。

#### 【0080】

紫外線照射を行うための光源としては、高圧水銀灯、ブラックライト、低圧水銀灯、殺菌灯、蛍光灯などが挙げられるが、ITO等の導電性樹脂基板上半導体の光触媒作用を利用して金属酸化物分散物と基材の親和性を向上させるためには波長250nm付近の紫外線を発する低圧水銀灯、殺虫灯などが特に好ましい。

#### 【0081】

オゾン洗浄装置を用いると、樹脂表面に酸化物の官能基を付与したり、半導体表面に残存している有機物の分解及び除去を効率的に行うことができる。オゾン洗浄装置としては、強力な紫外線の照射下などで、半導体基板、光学部品、ディスプレイ、などの洗浄を行う大気圧型、タイル、外壁、水まわり等の洗浄に用いる加圧型の市販のものを用いることが可能である。

#### 【0082】

コロナ放電表面処理を用いると、樹脂表面層に極性基を持たせることが可能であり、接着性、コーティング性を高めることができる。ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等、表面官能基が乏しい樹脂の表面改質用途の市販の装置を用いることが可能である。

#### 【0083】

界面活性剤としては縮合リン酸塩、リグニンスルホン酸塩、カルボキシメチルセルローズ、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-マレイン酸塩コポリマー、オレフィン-マレイン酸塩コポリマー、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、非イオン性界面活性剤などが用いられる。好ましくはポリアクリル酸系の界面活性剤およびポリオキシエチレンアルキルエーテルがよい。

#### 【0084】

導電性樹脂基板をアノードとして、非常に薄い酸を電解液として用い、電気分解酸化を行うことにより、親溶剤性を高めることができる。溶剤の濡れ性が高まる機構は定かではないが、半導体（例えばITO）近傍に電圧がかかり、その周辺の樹脂表面が酸化されることによって、オゾン照射や、コロナ放電と同様な効果が表れるのではないかと推定される。例えば、1mmol/Lの硫酸水溶液を電解液、導電性樹脂に対して十分に比表面積が大きな対極を用いて、導電性樹脂と対極との間の電極間距離を5cm程度、電極間電圧を100Vとし、導電性樹脂基板を直流で電解酸化を行うなどの手法が上げられる。

#### 【0085】

金属酸化物分散物を電極に塗布する際には、導電性樹脂電極上に、アンダーコート層として、さらに一層の金属酸化物微粒子を含む層をもうけてもよい。アンダーコート層の厚みは1nmから2μmが好ましい。1nm以下ではアンダーコート層としての金属酸化物微粒子層として十分な効果が出ず、2μm以上であると折り曲げ強度などの問題が生じる。特に10nm以上に金属酸化物を成膜すると、樹脂と比較して各溶剤との親和性が良好なアンダーコートとしての金属酸化物の特性によって、その上に形成される電極用の金属酸化物分散物と、樹脂との密着性を充分にすることが可能である。

#### 【0086】

アンダーコート層の形成にはスパッタリング、蒸着、コーティング液の使用などの手法が挙げられるが、この中でも特殊な機材を必要とせず、小規模の実験室レベルから、工業レベルでの生産まで適用が可能なコーティング液の利用が好ましい。

#### 【0087】

コーティング液としては、酸化チタン微粒子を含むものが好ましい。酸化チタン微粒子は、毒性・環境負荷が小さいこと、光触媒用の光透過性の高い微粒子が比較的容易に入手可能なこと、このため、数nm～数μm程度の膜を作成することが可能であること、色素側から導電性樹脂電極への電子の経路を阻害しないこと、各種溶剤への分散が優れていることなどがその理由として挙げられる。

#### 【0088】

酸化チタンの中でも、先述の粒子群Dのような粒子径を持つ酸化チタンが上記アンダーコート層用コーティング液の組成として好ましい。さらに、より透明性が高く、かつ金属酸化物分散物との親和性が高い膜が要求される場合には、粒子Dの中でも前述の分散性、水系、有機溶媒との親和性が良好なブルッカイト結晶型及びアナターゼ結晶型酸化チタンが好ましい。

#### 【0089】

アンダーコート層作成用のコーティング液は、先に記した無機系結着剤を含んでいることが好ましい。無機系結着剤の中でも、酸化チタンの分散性を阻害しないジルコニウム化合物を含むコーティング液を用いると、特に強度が高く、透明性が高く、比較的低温で成膜可能なアンダーコート層を作成することが可能である。

#### 【0090】

また、アンダーコート層作成用のコーティング液は有機溶剤を含んでいることが好ましい。有機溶剤を特に40質量%以上含むとコーティング液の表面エネルギーを小さくすることが可能であり、導電性樹脂上で液をはじかず、ムラの無い、密着性の高いアンダーコート層を作成することが可能である。

#### 【0091】

このようにして形成されたアンダーコート層は、親水性、親溶剤性が高いため、その上に直接無処理で、電極作成用金属酸化物分散物を塗布することが可能であるが、特にアンダーコート層上での濡れ性を向上させるために、紫外線などを照射することを妨げない。この際に用いられる光源としては、太陽光、ブラックライト、蛍光灯などがあげられるが、導電性樹脂電極の親溶剤性を高めるため直接照射した光と比較すると、より長波長の光である波長350nm～400nmで十分に親溶剤性が高まるため、紫外線照射を行う場合においても、工業上優位である。

#### 【0092】

本発明において、電極作成用金属酸化物分散物に、塗工直前に超音波照射を行ってもよい。金属酸化物分散物は、合成当初は分散状態が良好であるが、経時とともに凝集が進行するものもある。粗粒が存在することによって、膜強度の低下や、色素の吸着能力の低下、また、電解質の拡散を阻害することがある。超音波を照射することによって、導電性樹脂上への塗工性を向上、電極としての性能の低下を防ぐことができる。超音波を照射する手法としては、ガラス、樹脂等の容器に電極作成用金属酸化物分散物をいれ、外部より卓上型、あるいは工業用ユニット式の超音波分散機を用いて超音波照射を行ったり、投げ込み型の超音波発信子を用いてもよい。また周波数として100kHz、40kHz、28kHzのものあるいはこれらの組み合わせで用いてもよい。

#### 【0093】

光電変換効率向上させる手段として、増感色素の光吸収効率を高める目的で、金属酸化物膜中に光散乱材を混在させるという方法が広く用いられている。この場合、金属酸化物膜内に光散乱を促進するという目的で可視光波長の半分前後、つまり、粒子群Aとして先に記した150～1 $\mu$ mの粒径を有する粒子からなる光散乱材分散させた光活性電極を用いる。この光活性電極を用いて作製した色素電極では、入射光が光散乱材を介して複数回屈折するために、入射光が金属酸化物内を進む見かけ上の距離が大きくなる結果、光が増感色素に吸収される割合が高くなる。ここで光散乱促進に用いられる粒子は、通常、金属酸化物と同種のものが用いられる。この手法は、金属酸化物分散物に、粒子群Aを配合し、従来と同様な塗布法を行えばよいという工程上の利便性がある反面、この方法で得られた色素電極では、入射光の一部が、色素電極のシート状電極との界面付近で反射するために、増感色素に吸収されずに色素電極の外へと逃げる結果、入射光を完全に吸収した場合の光電変換効率と比較して、実際に達成できる光電変換効率が低いという問題がある。この問題を解決するためには、色素電極中の光散乱材の金属酸化物に対する割合を入射光側、つまり、導電性樹脂基板に近い部分では少なくし、ここから対極に近づくにつれて光散乱材の量を多くした光活性電極を用いる必要がある。この場合、光活性電極中の光散乱材の割合が、導電性樹脂基板側から対極側にかけて増加するように構成された2層以上の層

からなるいわゆる多層型、あるいは連続的に組成が変化する傾斜型の光活性電極がより有効と考えられる。

#### 【0094】

さらに、光活性電極を多層型あるいは傾斜型にする別の目的として、色素電極内の電解液の拡散を促進することもある。つまり、導電性樹脂基板近傍の金属酸化物膜は、密にすることで色素担持量を大きくして光吸収効率を高める一方、光がほとんどとどかない対極に近い側の金属酸化物は、電解質の移動がスムーズに進行するように疎になるようにすることで、光を有効に吸収しつつ、電解質が効率的に色素電極と対極間を行きさせることで、色素増感型太陽電池の効率を高めることができる。

#### 【0095】

導電性樹脂基板の上に形成される金属酸化物膜の厚さは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。ここでいう導電性樹脂基板とは電気抵抗が $2000 \Omega / \square$ （スクエア）以下を有するもの、かつ可視光に対する光透過性が30%以上のものであれば使用可能である。具体的には、導電体としてインジウム酸化スズ（ITO）、酸化亜鉛、フッ素ドーピング型酸化スズ（FTO）などを表面に有するPETあるいはPEN等の樹脂が好ましい。

#### 【0096】

金属酸化物電極の作成方法としては、前期導電性樹脂上に、スプレーコート、スピンコート、ドクターブレード、フローコート、ロールコートなどで塗工し、乾燥により溶剤を除去するという手法が上げられる。スピンコート、フローコートによって得られた電極は、緻密であり、透視性に優れ、セル全体を透視型にすることが可能となる。しかしながら膜厚をあげ、電極内に入射光を十分回収するためには、塗布回数を多くし、光活物質である色素を充分量電極内に吸着する必要があるため、この手法においては生産性が低下する。これに対して、スプレーコート、ドクターブレード、ロールコートは工業的に用いることが可能であり、中でもスプレーコートはコートしながら連続的に乾燥させることが可能であり膜厚のコントロールも、塗布時間や時間あたり噴霧量で調節可能であるため、好ましい。

発明3：金属酸化物分散物から成形された電極を構成要素とする太陽電池とその用途

発明3は発明1の金属酸化物分散物を発明2の塗布方法を用いて作成した金属酸化物電極表面に増感色素を担持して得られる色素電極の金属酸化物膜面側と、触媒作用と導電性とを有する対極の電気伝導性を有する面を対向させ、前記色素電極と対極の間に電解液を充填した構造からなる色素増感型太陽電池についてのものである。

#### 【0097】

ここで金属酸化物表面に担持する増感色素としては、色素増感型太陽電池に用いられる色素が広く使用できる。具体的には、ルテニウムビスピリジウム錯体、キサンテン系色素、メロシアニン色素、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体などである。光活性電極上に増感色素を担持する方法は一般的に用いられるもので、増感色素をアルコールに溶解させた溶液に光活性電極を浸すことで行う。ここでいう対極とは電気抵抗が $2000 \Omega / \square$ 以下のもので、かつ触媒作用を有する材料であれば、透明であっても不透明であっても制限なく使用できる。ここでいう触媒作用とは光活性電極上で酸化された電解質が対極上において小さな過電圧において還元するように作用するものである。具体的には、白金、ルテニウム、グラファイト、カーボンブラックがこの機能を有する。従って、対極の電解層に接する部分に、これらの成分のいずれかあるいは複数が存在することが必要である。対極の例を挙げると、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイトをポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ポリフッ化プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ポリフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン、スチレン-ブタジエンゴム等で練り合わせた後にシート状に成形したもの、あるいは、ルテニウムメッシュ、白金板、白金繊維、白金を表面に担持した電極などがある。白金を表面に担持する方法としては、一般的に用いられる白金めっき浴を用いる電解めっき法、無電解めっき法等の電気化学的手法、混合法、蒸着法、スパッタ法、反応化学的

手法等一般的に用いられる手法が挙げられる。また、白金、ルテニウム等の貴金属を付与する基材が、ITOや酸化チタン等のように光触媒能を持つ半導体であった場合、基材上に該貴金属をイオン、または錯イオンとして含む溶液を塗布し、その光触媒が励起する波長の光を照射する事によって、光触媒還元作用により、対極電極基材上に電解質の酸化還元に対して触媒能を持つ貴金属を付与することができる。

#### 【0098】

電解層に用いる電解液としては、通常の色素増感型太陽電池に使用可能なものであれば特に制限はない。具体的には、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化メチルエチルイミダゾリウム、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウムおよびヨウ素の中から選ばれる少なくとも一つの電解質を、非プロトン性極性溶媒、例えば、アセトニトリル、エチレンカーボネート、メトキシプロピオニトリル、ジメトキシエタン、プロピレンカーボネートに溶解したものが挙げられる。また、電解質を溶解させる溶媒としては、常温溶融塩、例えば、エチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、ジメチルプロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、ヨウ化エチルメチルイミダゾリウム-ヨウ化アルミニウム混合系、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム-ヨウ化アルミニウム混合系、エチルメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルプロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート等に挙げられるような、カチオンがエチルメチルイミダゾリウム、ジメチルプロピルイミダゾリウム、ブチルメチルイミダゾリウム、ヘキシルメチルイミダゾリウム、オクチルメチルイミダゾリウム、デシルメチルイミダゾリウム、ドデシルメチルイミダゾリウム、テトラデシルメチルイミダゾリウム、ヘキサデシルメチルイミダゾリウム、オクタデシルメチルイミダゾリウム、ジメチルエチルイミダゾリウム、ジメチルブチルイミダゾリウム、ジメチルヘキシルイミダゾリウム等であり、アニオンがヨウ素に代表されるハロゲン、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、トリフルオロメタン酸等に示されるようなカチオンとアニオンの塩、またはこれらの混合物である、常温溶融塩単独または、溶融塩と非プロトン極性溶媒との混合物を、電解質を溶かす溶媒として用いてもよい。

#### 【0099】

本発明の金属酸化物分散物から成形された電極を構成要素とする色素増感型太陽電池は、光、熱、音響等の発生、運動、表示などの機能を有する物品に備えることで、太陽光、室内光、蛍光灯、白熱電球などの照明用電灯のみならずその他各種の光源からの光が照射される環境下において、その機能のための電力源として利用することができる。

#### 【0100】

また、リチウムイオン電池やケミカルキャパシタや電気2重層キャパシタなどと組み合わせたの複合充電素子、ペルチェ素子と組み合わせた複合冷却素子、有機ELや液晶などの表示素子と組み合わせた複合表示素子などとして利用することができる。また、ポリマー電池との複合素子とすることもできる。そのポリマー電池とは、少なくとも、化合物の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す電極と、電解液または固体電解質もしくはゲル電解質を有するポリマー電池において、前記電極を構成する正極および負極の活物質が、前記酸化還元反応に伴う電子授受にプロトンの結合・脱離が関与し得る、窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子または/及びキノン系化合物であり、前記電解液または固体電解質もしくはゲル電解質がプロトンを含み、正極および負極の活物質の酸化還元反応に伴う電子授受が、前記窒素原子に結合または配位しているプロトンあるいは生成したヒドロキシル基のプロトンの結合・脱離にのみ関与して行われるように、前記電解液または固体電解質もしくはゲル電解質のプロトン濃度が設定され動作電圧が制御されていることを特徴とするポリマー電池である。

#### 【0101】

特に、色素増感型太陽電池の電極基板に樹脂を採用し、前記の組み合わせる素子や部品もフレキシブルな基材をベースにすれば、得られる複合素子もフレキシブルにすることができる。

#### 【0102】

そのような色素増感型太陽電池やその複合素子を利用した物品の例としては、例えば、建材、照明器具、意匠性窓ガラス、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、携帯電話、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、樹脂製品、スポーツ用品、布団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、文房具、ワッペン、帽子、靴、傘、ブラインド、バルーン、配管、配線、金具、照明、LED、信号機、街灯、玩具、道路標識、装飾品、テント、クーラーボックスなどのアウトドア用品、造花、オブジェ、心臓ペースメーカー用電源、ペルチエ素子を備えた加熱器や冷却器用の電源などが、発電、充電、発光、発熱、音響の発生、運動、表示の機能を有する物品として挙げることができる。

#### 【0103】

また、前記色素増感型太陽電池やその複合素子の製造工程を構成する部材を揃えて、学習教材セットやDIYセットとすることもできる。

#### 【実施例】

#### 【0104】

以下、金属酸化物分散物について実施例及び比較例にて具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

##### 〈接触角試験〉

透明導電性樹脂基板（トービ（株）製、OTEC-110 125 $\mu$ m厚）またはFTOガラス導電性電極（旭硝子（株）製）に対して、各種金属酸化物分散物を滴下し、接触角測定器（共和界面科学（株）製、CA-D）を用いて液滴接触角の測定を行った。

##### 〈色素溶液調製〉

アセトニトリル（関東化学（株）製、試薬特級）50容量%、エタノール（関東化学（株）製、試薬特級）50容量%の混合溶媒に、3mmol/Lのルテニウム錯体色素（Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> 小島化学薬品（株）製）を溶解させた。

##### 〈電解液の調製〉

アセトニトリルに、0.1mol/リットル ヨウ化リチウム（キシダ化学（株）製、純度97%）、0.05mol/リットル ヨウ素（関東化学（株）製、試薬特級）、0.5mol/リットル テトラブチルアンモニウムヨウ素塩（Acros Organics製、純度98%）を溶解させた。

##### 〈光電変換効率測定法〉

作製した色素増感型太陽電池に、光源としてキセノンランプ（ウシオ電機（株）製、UXL-150D-S）を使用し、100mW/cm<sup>2</sup>の光線を照射した。この時の最大光電変換効率をポテンシオスタット（北斗電工（株）製、HAB151）を使用して測定した。

##### 〈液相法酸化チタン粒子の合成〉

蒸留水9.1Lを還流冷却器付きの反応槽に装入し、95℃に加温してそれを維持した。攪拌速度を約200rpmに保ちながら、ここに四塩化チタン水溶液（Ti含有量16.5質量%、比重1.52、住友チタニウム（株）製）水溶液920mLを約100mL/minの速度で反応槽に滴下した。このとき、反応液の温度が下がらないように注意した。この結果、四塩化チタン濃度が0.5mol/L（酸化チタン換算4質量%）であった。反応槽中では反応液が滴下直後から、白濁し始めたがそのままの温度で保持を続け、滴下終了後さらに昇温し沸点付近の温度（101℃）で60分間維持した。えられたゾルについて限外濾過膜（旭化成（株）製マイクロザACP-1050孔径約6nm）を用いて洗浄液の伝導度が100 $\mu$ S/cmになるまで純水で洗浄を行い、120℃乾燥時における固形分濃度が10質量%になるように濃縮を行った。得られた固形分のBET比表面積をBET比表面積計（Simadzu製FlowSorb2300）を用いて測定したところ220m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0105】

またこのゾルの乾燥固形分をめのう乳鉢で粉碎し、粉末X線回折の測定を行った。測定装置としてX線回折装置（Rigaku（株）製 Rint Ultima+）を使用した

。X線源はCuK $\alpha$ 1を使用し、出力は40kV-40mA、発散スリットは1/2°、発散縦制限スリットは10mm、散乱スリットは1/2°、受光スリットは0.15mmで測定を行った。スキャンのステップは0.04°、計数時間は25秒とし、FT条件でのX線回折パターンの測定を行った。得られたX線パターンについて、前記したリートベルト解析法を用いて解析すると、ブルッカイト結晶55質量%、アナターゼ結晶40質量%、ルチル結晶5質量%をふくむブルッカイト結晶含有酸化チタン粉末であった。

(実施例1)：エタノールを含む分散物

気相法で得られた平均一次粒子径500nmの酸化チタン(昭和電工(株)製、スーパータイタニア(登録商標)G-2)3g及び平均一次粒子径25nmの酸化チタン(同、スーパータイタニア(登録商標)F-4)9g、液相法酸化チタンゾル30g、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ソーダ共重合体(昭和電工(株)製、VIACGE-195)1%水溶液を2g、水6g、エタノール(純正薬品)50g及び $\phi$ 3ジルコニアボール500gを800cm<sup>3</sup>のポリエチレン容器( $\phi$ 96×133mm)に入れ、ボールミル((株)アサヒ理化製作所製、AV)にて回転数80rpmで12時間、混合を行い、酸化チタン分散液を得た。

【0106】

透明導電性樹脂基板(トービ(株)製、OTEC-110 125 $\mu$ m厚)を2枚準備し、一方では上記によって得られた酸化チタン分散物の接触角試験を行った。もう一方の基板に、塗布面積が5mm正方形になるようにマスクをテープで行い、得られた酸化チタン分散液を塗布した後、100℃で10分間乾燥し、塗布、乾燥を繰り返すことによって導電性樹脂基板上に10~12 $\mu$ mの酸化チタン薄膜を形成させた。

【0107】

この酸化チタン薄膜を色素溶液に20~25℃で一晩浸漬して色素を吸着させ、色素電極を得た。導電性ガラス基板に白金を担持させた白金対極と色素電極を各々の活性面を30 $\mu$ m間隔で向かい合わせて固定し、その間に電解液を注入して、オープンタイプの色素増感型太陽電池を作製した。この酸化チタン分散物の接触角と、光電変換効率の結果を表1に示す。

(実施例2)：ブタノールを含む分散物

エタノール50gに替えて、2-メチル-2-プロパノール40gとエタノール10gの混合溶媒を用いた以外は、実施例1と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。ただしこの分散物は粘度が大きく、スキージ法による塗布が可能であった。

(実施例3)：アクリル酸ソーダ重合体を含む分散物

N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ソーダ共重合体1質量%水溶液に替えて、ポリアクリル酸ナトリウム0.2質量%水溶液を用いた以外は、実施例1と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例4)：ジルコニウム化合物を含む分散物

N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ソーダ共重合体1質量%水溶液2gと水6gに替えて、塩化ビドロキシジルコニウム20質量%水溶液(日本軽金属(株))8gを用いた以外は、実施例1と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例5)：紫外線照射による前処理

5-1：導電性樹脂基板の前処理

透明導電製樹脂基板に、殺菌灯(東芝ライテック(株)製)20型2本を用いて10cmの距離から1時間照射を行った。

5-2：太陽電池の作成

エタノール50gに替えて、水50gを用いた以外は、実施例1と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例6)：オゾン洗浄による前処理

6-1：導電性樹脂基板の前処理としてUV/O<sub>3</sub>洗浄装置(Samco社 UV-1)を用いることにより、10分間オゾン照射を行った。

6-2：太陽電池の作成



エタノール 50 g に替えて、水 50 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例 7) : コロナ放電による前処理

7-1 : 導電性樹脂基板の前処理としてコロナ照射装置 (3DT マルチダイン 1) を用いることにより、10 kV で 2 cm 程度の高さから数秒間、コロナ照射を行った。

7-2 : 太陽電池の作成

エタノール 50 g に替えて、水 50 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例 8) : 界面活性による前処理

8-1 : 導電性樹脂基板の前処理として、スルホ脂肪酸メチルエステル塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル類を主成分として含む界面活性剤 E-100 (フナコシ lab o m a t e) に浸漬し、軽くゆすった後、水で充分すすいだ。

8-2 : 太陽電池の作成

エタノール 50 g に替えて、水 50 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例 9) : 電解酸化による前処理

9-1 : 導電性樹脂基板の前処理として、基盤を 2 cm × 4 cm の長方形にきりとり、このうち 2 cm × 2 cm を 1 mmol/L 硫酸水溶液に浸漬し、充分に大面積の炭素電極を対極として用い、電極間距離を 5 cm とし、直流定電圧発生装置を用いて、電解酸化処理を 100 V で、数秒間おこなった。このとき、定電圧発生装置付属の電流計によると、多くとも 0.1 A 以下の電流しか流れていないことを確認した。

9-2 : 太陽電池の作成

エタノール 50 g に替えて、水 50 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例 10) : アンダーコート層を有する塗布方法

10-1 : アンダーコート液の作成

20 mL ガラスビーカーに、液相法酸化チタン粒子を含む固形分 10 質量% 液のゾル 2 g、塩化ヒドロキシジルコニウム 20 質量% 水溶液 0.2 g、水 0.8 g、エタノール 7 g を順次投入し、攪拌することによってアンダーコート液を得た。

10-2 : アンダーコート層の形成

10-1 で作成したコーティング液を、フローコートにより導電性樹脂の導電面に塗布し、常温乾燥後、100℃で10分間硬化を行った。アンダーコート層に対し、ブラックライト 20 型 (東芝ライテック製) を用いて 5 cm の距離から 5 分間紫外線照射を行った。

10-3 : 太陽電池の作成

エタノール 50 g に替えて、水 50 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により、

10-2 で作成したアンダーコート層のある導電性樹脂基盤を用いて接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(実施例 11) : 組成の異なる分散物を積層した色素電極

11-1 : 組成 1

平均一次粒子径 25 nm の酸化チタン 12 g、液相法酸化チタンゾル 30 g、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ソーダ共重合体 1% 水溶液を 2 g、水 6 g、エタノール 50 g 及び 3 φ ジルコニアボール 500 g を 800 cm<sup>3</sup> のポリエチレン容器に入れ、ボールミル (株) にて回転数 80 rpm で 12 時間、混合を行い、酸化チタン分散液を得た。

11-2 : 組成 2

粒子径 500 nm の酸化チタン 10 g、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ソーダ共重合体 1% 水溶液を 2 g 及び水 56 g を混合し、酸化チタン分散液を得た。

11-3

導電性樹脂基板に、塗布面積が 5 mm 正方になるようにマスクをテープで行い、得られた酸化チタン分散液組成 1 を塗布した後、100℃で10分間乾燥し、塗布、乾燥を繰り返す。

返すことによって導電性樹脂基板上に  $8\mu\text{m}$  の酸化チタン薄膜を形成させた。続いて酸化チタン分散液組成 2 を一回塗布したあと、乾燥し、膜厚が計  $10\mu\text{m}$  となる酸化チタン薄膜を形成させた。

【0108】

この酸化チタン薄膜を色素溶液に  $20\sim 25^\circ\text{C}$  で一晚浸漬して色素を吸着させ、色素電極を得た。導電性ガラス基板に白金を担持させた白金対極と色素電極を各々の活性面を  $30\mu\text{m}$  間隔で向かい合わせて固定し、その間に電解液を注入して、オープンタイプの色素増感型太陽電池を作製・評価した。光電変換効率の結果を表 1 に示す。

(比較例 1) : 水系、前処理の無い塗布方法

エタノール  $50\text{g}$  に替えて、水  $50\text{g}$  を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。塗布を行ったところ、導電性樹脂基板とのなじみが悪く、分散物が付着しないものもあった。このため、塗布を何度か行い、電池に作成が可能なものを選択して評価を行った。

(比較例 2) : 粒子郡 A の存在しない分散物

平均一次粒子径  $500\text{nm}$  の酸化チタン  $3\text{g}$  に替えて平均一次粒子径  $25\text{nm}$  の酸化チタンを  $3\text{g}$  用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

(比較例 3) : 粒子郡 D の存在しない分散物

液相法酸化チタンゾル  $30\text{g}$  に替えて、平均一次粒子径  $25\text{nm}$  の酸化チタンを  $3\text{g}$  と水  $27\text{g}$  の混合物を用いた以外は、実施例 1 と同様の手法により接触角評価、太陽電池を作成、評価した。

【0109】

【表 1】

	接触角 ( $^\circ$ )	変換効率 (%)
実施例 1	42	2.9
実施例 2	39	3.0
実施例 3	46	2.7
実施例 4	41	2.6
実施例 5	18	2.6
実施例 6	83	2.8
実施例 7	75	2.8
実施例 8	97	2.6
実施例 9	66	2.9
実施例 10	16	3.1
実施例 11	42	3.0
比較例 1	98	2.4
比較例 2	43	2.0
比較例 3	45	1.9

【図面の簡単な説明】

【0110】


【図 1】色素増感型太陽電池の構成の概略を示す断面図。

【図 2】酸化チタン粒子のネッキング状態を示す電子顕微鏡写真。

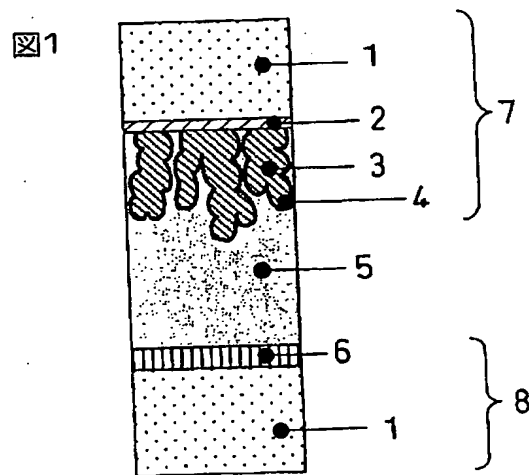
【図 3】酸化チタン粒子の吸光度パターンと吸収端の関係を示す。

【符号の説明】

【0111】

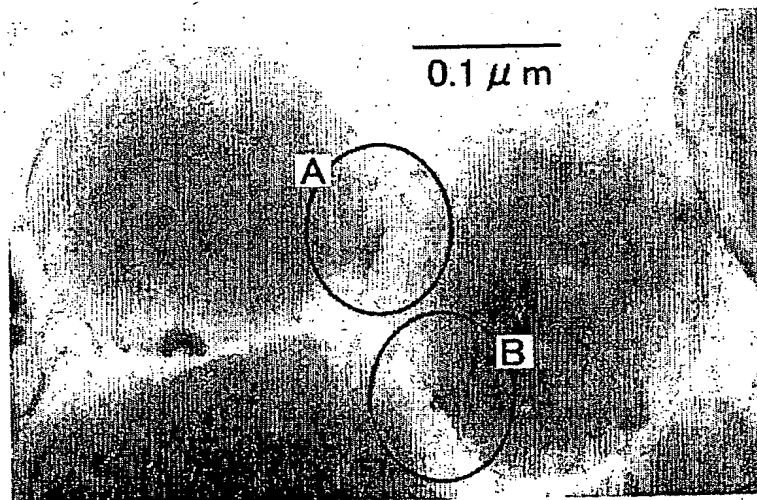
- 
- 1…導電性ガラス
  - 2…アンダーコート層
  - 3…酸化チタン粒子
  - 4…増感色素
  - 5…電解層
  - 6…触媒層
  - 7…色素電極
  - 8…対極
  - A…ネッキング部
  - B…点接触部

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】

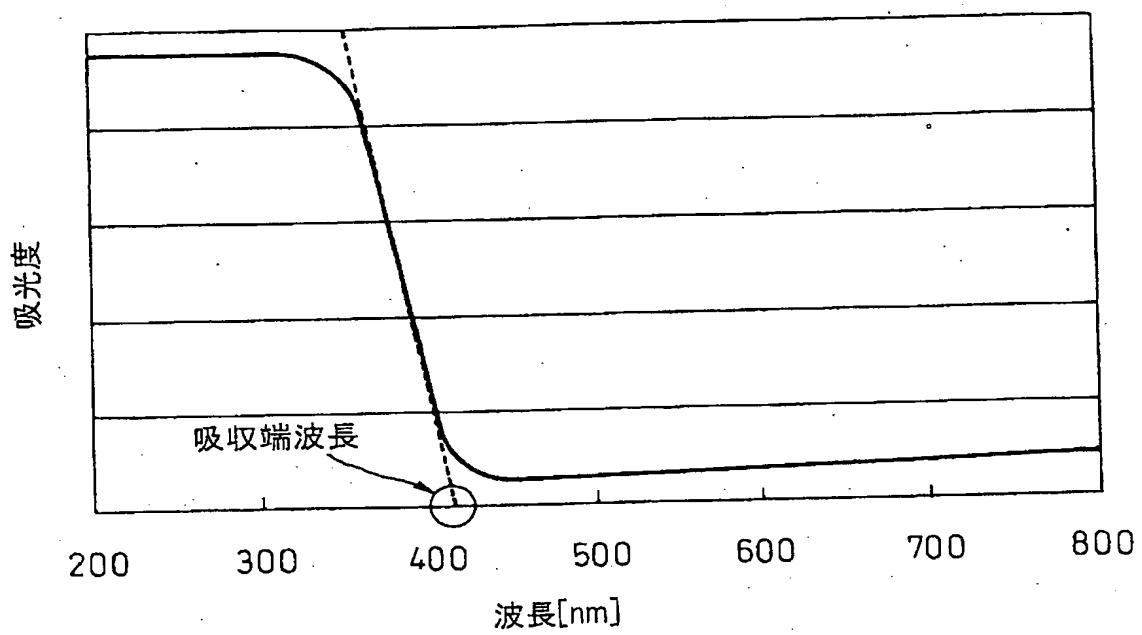
図 2



【図 3】

図3

吸光度パターン



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板との密着性を向上させ、酸化チタン層と導電性樹脂との良好な導通性を保ち、光電変換効率の高い、太陽電池に好適な金属酸化物分散物及び塗布方法を提供すること。

【解決手段】 ネッキング構造を有する金属酸化物粒子と、結着剤と、溶剤を含み、ポリエチレンテレフタレート表面あるいはポリエチレンナフタレート表面に形成されたITO膜に対する金属酸化物分散物の液滴接触角が0～60度であることを特徴とする金属酸化物分散物。金属酸化物分散物塗布前に紫外線照射処理、オゾン処理、コロナ放電処理、界面活性剤処理、電解酸化処理のいずれかを用いて、あるいはアンダーコート層を形成して、導電性樹脂基板へ処理を行う色素増感型太陽電池電極の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2004-014987

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏名	昭和電工株式会社

出証番号 出証特2004-3105473